



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07068186 A**(43) Date of publication of application: **14 . 03 . 95**

(51) Int. Cl.

B01J 47/12
H01M 8/02
H01M 8/04
H01M 8/10
// C08J 5/22

(21) Application number: **05243655**(22) Date of filing: **03 . 09 . 93**(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor: **AZEYANAGI NAOKO**
MIZUNO SEIJI

(54) **METHOD FOR REMOVING IMPURITY IN
 POLYMER ION EXCHANGE MEMBRANE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To maintain the ion exchange performance of a membrane without causing plastic deformation of a polymer ion exchange membrane.

CONSTITUTION: First, a perfluorocarbon sulfonic acid polymer membrane as a cation exchange resin is immersed in a hydrogen peroxide water and heat treated. Then the resin is heated and cleaned in pure water and heat treated in a diluted nitric acid aq. soln. In this process, the temp. for heat treatment is lower than the

lowest temp. (40°C as the lower limit) of the boiling point of the nitric acid soln. or the glass transition temp. (120±5°C) of the anion exchange membrane. Further, for 100°C or 120°C heat treatment temp. heating is done under pressure of 2 atm. Then succeedingly, the anion exchange membrane is taken out of the nitric acid soln., heated and cleaned in pure water, and dried in vacuum. By this method, the anion exchange membrane can be heat-treated at lower temp. than the glass transition temp. of the anion exchange membrane without causing boiling of the diluted nitric acid aq. soln.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-68186

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 47/12	G			
H 0 1 M 8/02	P	9062-4K		
8/04	Z			
8/10		9444-4K		
// C 0 8 J 5/22		9267-4F		
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)				

(21)出願番号	特願平5-243655	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	平成5年(1993)9月3日	(72)発明者	畔柳 直子 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72)発明者	水野 誠司 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(74)代理人	弁理士 下出 隆史 (外1名)

(54)【発明の名称】 高分子イオン交換膜の不純物除去方法

(57)【要約】

【目的】 高分子イオン交換膜を塑性変形させることなく膜のイオン交換機能の維持を図る。

【構成】 陽イオン交換膜であるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜を、まず、過酸化水素水の中に浸漬し、加熱処理する。次いで、純水中にて加熱・洗浄し、その後、この陽イオン交換膜を希硝酸水溶液中で加熱処理する。この際、加熱処理温度は、希硝酸水溶液の沸点又は陽イオン交換膜のガラス転移点温度（120±5℃）のいずれか低い方の温度を下回る温度（下限温度40℃）とし、更に100℃、120℃の加熱温度の場合には2気圧の加圧環境下とする。続いて、希硝酸水溶液から取り出した陽イオン交換膜を、純水中にて加熱・洗浄し、真空乾燥に付す。こうすることで、希硝酸水溶液を沸騰させることなく、しかも陽イオン交換膜のガラス転移点温度を下回る温度で、陽イオン交換膜を加熱処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽イオンまたは陰イオンに対するイオン交換基を備え陽陰いずれかのイオンを選択的に透過する高分子イオン交換膜の不純物除去方法であって、前記高分子イオン交換膜を水溶液中で加熱処理する工程を含み、

該工程における加熱処理温度を前記水溶液の沸点又は前記高分子イオン交換膜のガラス転移点温度のいずれか低い方の温度を下回る温度としたことを特徴とする高分子イオン交換膜の不純物除去方法。

【請求項2】 前記加熱処理における水溶液は、前記高分子イオン交換膜が陽イオンに対するイオン交換基を備えた交換膜である場合には酸性水溶液であり、前記高分子イオン交換膜が陰イオンに対するイオン交換基を備えた交換膜である場合にはアルカリ性水溶液である請求項1記載の高分子イオン交換膜の不純物除去方法。

【請求項3】 前記加熱処理における水溶液の下限温度を40℃とした請求項1、請求項2いずれか記載の高分子イオン交換膜の不純物除去方法。

【請求項4】 前記加熱処理する工程は加圧雰囲気で行なう請求項1、請求項2、請求項3いずれか記載の高分子イオン交換膜の不純物除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子イオン交換膜の不純物除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子イオン交換膜は陽イオンまたは陰イオンのいずれかのイオンを選択的に透過させるという性質を有することから、電気透析にあっては陽陰の高分子イオン交換膜が用いられている。また、陽イオンの高分子イオン交換膜にあっては、水素と酸素の化学反応を利用した燃料電池における電解質として採用されるに到っている。ところで、高分子イオン交換膜を電気透析や燃料電池に使用する際には、その性質を損なわないよう或いは向上させるべく、種々の処理が行なわれている。具体的に説明すると、次のような処理が行なわれている。

【0003】陽イオンの高分子イオン交換膜（以下、単に陽イオン交換膜という）のイオン交換基は負の極性を有する。このため、このイオン交換基には正の電荷を持つ不純物（金属イオン）がファンデルワールス力により電氣的に引き寄せられて結合している。従って、不純物と結合したままでは、イオン交換基のイオン交換容量が低下して膜自体のイオン導電率の低下を招く。この結果、陽イオン交換膜を燃料電池における電解質として用いた場合には、燃料電池としての出力密度が低下する。よって、この不純物を除去するために、陽イオン交換膜を沸騰水中に浸漬したり酸性水溶液中で沸騰処理することが行なわれている（DENKI KAGAKU, 53, NO. 10, 812,

1985; The Journal of Chemistry, Vol. 95, No. 15, 1991)。つまり、陽イオン交換膜を沸騰処理することで、イオン交換基と不純物との結合を熱エネルギーで解いて不純物を除去し、イオン交換基のイオン交換容量および膜のイオン導電率（膜のイオン交換機能）の維持が図られている。

【0004】なお、燃料電池にあっては、陽イオン交換膜中を水素イオンが H^+ (H_2O) の形で移動（透過）するので、その抵抗は膜中水分および膜厚に依存することがよく知られている。従って、燃料電池の燃料ガス（水素ガス）を加湿して供給して膜中水分を管理することと、膜厚をできるだけ薄くすることが行なわれている。例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜（商品名：ナフィオン117、Du Pont社製）では、膜厚が約0.18mm（乾燥時）である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したように膜を沸騰処理する従来の不純物除去方法では、不純物を除去できるものの、次のような問題点が指摘されている。沸騰処理中には水中の空気が気化して生じた無数の泡が、沸点下（100℃の温度下）で陽イオン交換膜表面に頻繁に衝突する。このため、陽イオン交換膜に塑性変形が起こり、処理前にはしわや凹凸がなかった膜がしわや凹凸が残存したままの膜となる。しかも、上記したように膜が薄いので、しわや凹凸が顕著なまま残存するとともに、膜厚が不均一となる。よって、沸騰処理後の陽イオン交換膜の表裏面にガス拡散電極をホットプレスする際にプレス不良、具体的にはガス拡散電極への密着不良や密着力の低下が起き、陽イオン交換膜をガス拡散電極で挟持した挟持体の内部抵抗の増大を招いていた。そして、この内部抵抗の増大により燃料電池の特性を悪化させていた。なお、この内部抵抗の増大は、陽イオン交換膜単体のものではないものの、イオン交換機能の低下にほかならない。

【0006】この場合、沸点が陽イオン交換膜のガラス転移点温度より高いとガラス転移点温度を越える温度で陽イオン交換膜を加熱処理してしまうため、塑性変形の度合いが顕著となる。よって、上記した不具合も顕著に起きると予想される。

【0007】また、塑性変形することにより膜がダメージを受け局部的に膜が薄くなってしまい、膜全体としてのガス透過が必要以上に促進されてしまう。つまり、陽イオン交換膜に加湿水素ガスを供給した場合に、水素がガス状のまま過剰に透過してしまうため燃料電池としての特性を低下させていた。

【0008】本発明は、上記問題点を解決するためになされ、高分子イオン交換膜を塑性変形させることなく不純物を除去して膜のイオン交換機能の維持を図ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するためになされた請求項1記載の発明は、陽イオンまたは陰イオンに対するイオン交換基を備え陽陰いずれかのイオンを選択的に透過する高分子イオン交換膜の不純物除去方法であって、前記高分子イオン交換膜を水溶液中で加熱処理する工程を含み、該工程における加熱処理温度を前記水溶液の沸点又は前記高分子イオン交換膜のガラス転移点温度のいずれか低い方の温度を下回る温度としたことをその要旨とする。

【0010】

【作用】上記構成を有する高分子イオン交換膜の不純物除去方法では、高分子イオン交換膜を加熱処理する際の熱エネルギーにより、イオン交換基と金属イオン等の不純物との結合を解いて不純物の除去を可能とする。しかも、加熱処理温度を水溶液の沸点又は高分子イオン交換膜のガラス転移点温度のいずれか低い方の温度を下回る温度としたので、水溶液を沸騰させることはなく気泡と高分子イオン交換膜との衝突を引き起こさないとともに、高分子イオン交換膜をそのガラス転移点温度以上の温度で加熱処理することはない。

【0011】この場合、加熱処理における水溶液を、高分子イオン交換膜が陽イオンに対するイオン交換基を備えた交換膜である場合には酸性水溶液とし、高分子イオン交換膜が陰イオンに対するイオン交換基を備えた交換膜である場合にはアルカリ性水溶液とした。このようにすることで、イオン交換基からの結合を解かれた不純物を、その極性に応じて酸性水溶液又はアルカリ性水溶液中にイオンの状態で溶解させる。しかも、これら水溶液を沸騰させないので、水分の蒸発を抑制することができる。

【0012】また、加熱処理における水溶液の下限温度を40℃とすることで、イオン交換基と金属イオン等の不純物との結合を解くために必要な下限の熱エネルギーを与えることができる。

【0013】更に、加熱処理する工程を加圧雰囲気下で行なうことで、加圧前の水溶液の沸点が高分子イオン交換膜のガラス転移点温度より低い場合には、水溶液の沸点をガラス転移点温度に近づくよう上昇させる。このため、水溶液を沸騰させることはなくしかもそのガラス転移点温度を下回る温度のうちのできるだけ高い温度で高分子イオン交換膜を加熱処理することが可能となる。

【0014】

【実施例】次に、本発明に係る高分子イオン交換膜の不純物除去方法の一実施例について、説明する。本実施例では、陽イオンの高分子イオン交換膜であるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜（ナフィオン117：商品名、Du Pont社製、乾燥時膜厚：約0.18mm）を処理する場合について説明する。

【0015】まず、このパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜（以下、実施例にあつてはこの膜を陽イ

オン交換膜という）を処理に適したサイズに切断する。その後、以下の工程を順次行なう。

【0016】工程1：（第1の加熱処理）

上記の陽イオン交換膜を過酸化水素水の中に浸漬し、加熱処理する。この時の過酸化水素水濃度は5～30wt%（好ましくは5～10wt%）であり、加熱温度は60～80℃である。また、加熱処理時間は30～60分である。

【0017】工程2：（第1の洗浄処理）

10 過酸化水素水から取り出した陽イオン交換膜を、純水（イオン交換水、イオン導電率：0.7μS/cm）中にて加熱・洗浄する。この時の加熱温度は60～80℃であり、洗浄時間は15～60分である。この工程1、工程2を経ることで、陽イオン交換膜から油脂等の有機成分を除去する。なお、純水は、0.5～1.0μS/cmのイオン導電率を有するものであればよい（以下同じ）。

【0018】工程3：（第2の加熱処理）

20 工程1、工程2を経た陽イオン交換膜を、硝酸を純水に5～10wt%の濃度で溶解した希硝酸水溶液中で40℃を下限温度として加熱処理する。この時の処理条件（加熱処理温度、処理時間、加圧圧力）は表1の通りである。

【0019】工程4：（第2の洗浄処理）

30 希硝酸水溶液から取り出した陽イオン交換膜を、純水中にて加熱・洗浄する。この時の加熱温度は60～80℃であり、洗浄時間は15～60分である。この工程3、工程4を経ることで、表1に示すように陽イオン交換膜からケイ素（Si）、カリウム（Ca）等の不純物（金属イオン）を除去することができた。

【0020】工程5：（乾燥処理）

工程4までを経た陽イオン交換膜を真空乾燥する。

【0021】次に、比較試験について説明する。比較対象とした陽イオン交換膜は、以下の通りである。

（1）工程1ないし工程5を経た陽イオン交換膜（実施例処理品）

（2）工程1ないし工程5のうち工程3および工程4を省略した陽イオン交換膜（未処理品）

（3）工程3に替えて陽イオン交換膜を沸騰処理し工程1、工程2、工程4および工程5を実施例処理品と同様に行なった陽イオン交換膜（沸騰処理品）

（4）工程1、工程2を行なった後、工程3の下限温度（40℃）を下回る温度で加熱処理しその後工程4および工程5を実施例処理品と同様に行なった陽イオン交換膜（範囲外処理品）

これらの陽イオン交換膜について行なった比較試験の結果を表1に示す。なお、比較項目等は表1の通りである。この場合、表1中、試料No. 1が未処理品であり、試料No. 2が範囲外処理品であり、試料No. 3が沸騰処理品であり、試料No. 4～8が実施例処理品

である。また、表1中の数値は、各試料についてこの試料より得られた平均値である。

【0022】ここで、実施例の陽イオン交換膜のガラス転移点温度と工程3における加熱処理温度との関係について説明する。実施例の陽イオン交換膜（パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜）のガラス転移点温度は、 $120 \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内の温度であり、温度に対する弾性、粘性および位相差（ $\tan \delta$ ）のそれぞれの値を測定する実験から求めることができる。よって、表1における試料No. 7のように 100°C で加熱処理しても、実施例の陽イオン交換膜をガラス転移点温度を越える温度で加熱することはない。また、表1に示すように、試料No. 8のように 120°C で加熱処理した場合、本実施例にあっては塑性変形が僅かしか認められなかったことから、試料No. 8はガラス転移点温度以上の温度で加熱されてはならず、試料No. 8における加

熱処理温度（ 120°C ）は、本実施例の処理に供した陽イオン交換膜の実際のガラス転移点温度を下回る温度であったと考えられる。つまり、本実施例の処理に供した陽イオン交換膜は、 120°C を上記した範囲内で越える温度、例えば 124°C のガラス転移点温度を有するものであったといえる。よって、試料No. 8における加熱処理温度（ 120°C ）は、不変的なものではなく、実際に用いる陽イオン交換膜の実際のガラス転移点温度（ $120 \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲内の温度）に応じて若干の変更が可能である。具体的には、温度に対する弾性等の測定実験から求めた陽イオン交換膜の実際のガラス転移点温度が 118°C であれば、試料No. 8における加熱処理温度をこの 118°C を下回る 115°C に設定すればよいことになる。

【0023】

【表1】

試料No.	加熱処理温度*1 °C	加圧圧力*2 atm	処理時間*3 分	不純物量*4 ppm	最大含水率*5 %	イオン導電率*6 S/cm	最大イオン導電率 S/cm	I-V特性*7 mV	塑性変形 の有無*8
1	—	—	—	10	10	0.040	0.060	600	○
2	20	1	30	8	10	0.045	0.060	620	○
3	100*9	1	30	2	12	0.060	0.070	650	×
4	40	1	30	7	10	0.050	0.060	630	○
5	60	1	30	4	11	0.060	0.070	670	○
6	80	1	30	3	12	0.065	0.070	680	○
7	100*10	2	30	2	13	0.070	0.080	700	○
8	120*10	2	30	2	14	0.070	0.080	700	△

*1…工程3における加熱処理温度

*2…工程3における加圧圧力

*3…工程3における加熱処理時間

*4…膜中不純物：ケイ素(Si)，カルウム(Ca)，鉄(Fe)，アルミニウム(Al)の合計量 (測定機器：高周波誘導結合プラズマ装置)

*5…λはスルホン基1個当たりの水分子数

*6…λ=1.0の場合のイオン導電率 (測定機器：LCRメーター装置)

*7…I=500mA/cm² (測定機器：放電装置；運転条件：H₂/O₂, 3atm, 2l/min, 電極面積144cm², セル温度80℃)

*8…膜のしわや凹凸の発生状態 (目視および触診) ○：ほとんどなし, △：僅かに認められる, ×：顕著に認められる

*9…沸騰

*10…沸騰せず

【0024】この表1から明らかなように、実施例処理品（試料No. 4～8）では次の利点が認められる。

①実施例処理品（試料No. 4～8）では、実施例処理品における工程3を行なわない未処理品（試料No.

1）や、実施例処理品における工程3の下限温度（40 50

℃）を下回る温度（20℃）で加熱処理した範囲外処理品（試料No. 2）に比べて不純物の含有量を少なくすることができた。

②実施例処理品のうちの加熱処理温度が60℃以上のもの（試料No. 5～8）では、未処理品（試料No.

1) に比べて不純物の含有量を半分以下にすることができた。しかも、その含有量は、沸騰処理する沸騰処理品(試料No. 3)と同程度或いはそれ以下であった。

③実施例処理品(試料No. 4~8)では、膜中の含水率(最大含水率)を高めることができた。

④実施例処理品(試料No. 4~8)では、未処理品(試料No. 1)や範囲外処理品(試料No. 2)に比べてイオン導電率、最大イオン導電率およびI-V特性のそれぞれを向上させることができた。

【0025】この③、④から次のような利点が判明する。つまり、一般に膜の含水率が低いと導電率が低下して内部抵抗が上がるため電圧が降下するが、実施例処理品では上記したように高い含水率を有するとともに高い導電率並びに高いI-V特性を備える。このため、実施例処理品ではその内部抵抗を小さくできるので、実施例処理品を電解質に用いた燃料電池の電池性能を向上させることができる。

【0026】⑤実施例処理品のうちの加熱処理温度が60℃以上のもの(試料No. 5~8)では、イオン導電*

*率、最大イオン導電率およびI-V特性のそれぞれをより一層向上させることができた。この傾向は、加圧環境下で高温の工程3を行なう実施例処理品(試料No. 7, 8)で顕著であった。

⑥沸騰処理品(試料No. 3)に顕著なしわや凹凸が見られ塑性変形が観察されたのに対して、実施例処理品では塑性変形がない(試料No. 4~7)か或いは僅かな塑性変形しか認められなかった(試料No. 8)。

【0027】次に、加熱処理温度が同じでありながら、僅かな塑性変形しか認められなかった実施例処理品(試料No. 7)と顕著な塑性変形が観察された沸騰処理品(試料No. 3)とについて、水素ガス(加湿水素ガス)のガス透過係数を測定した。その結果を表2に示す。なお、測定条件は膜を挟んだ差圧が1気圧であり、測定にはガスクロマトグラフィーを用い、膜を透過する水素ガスの濃度を測定した。

【0028】

【表2】

測定対象陽イオン交換膜	ガス透過係数(mol/cm ² ・sec)
試料No. 3(100℃, 1atm, 沸騰)	6.0×10^{-11}
試料No. 7(100℃, 2atm, 非沸騰)	3.0×10^{-11}

【0029】この表2から明らかなように、水溶液を加圧環境下で沸騰させない実施例処理品(試料No. 7)では、沸騰させる沸騰処理品(試料No. 3)の半分のガス透過係数となった。よって、実施例処理品(試料No. 7)によれば、水素がガス状のまま過剰に透過してしまうことを防止でき、実施例処理品(試料No. 7)を電解質とする燃料電池の特性を向上させることができる。なお、試料No. 8についても、水溶液を加圧環境下で沸騰させないことから、実施例処理品(試料No. 7)と同様の結果が得られた。

【0030】以上説明したように、本実施例の不純物除去方法によれば、陽イオン交換膜を塑性変形させることなく膜中の不純物を除去することができる。そして、膜中不純物が少ないことに起因して膜のイオン交換機能の維持を図ることができる。よって、本実施例の処理が施された実施例処理品を燃料電池の電解質として利用すれば、高いI-V特性に基づいて燃料電池の特性を向上させることができる。

【0031】また、本実施例の不純物除去方法では、100℃や120℃といった高温で陽イオン交換膜を加熱処理するに際して水溶液を沸騰させない。このため、この加熱処理をガラス容器で行なっても容器壁面からケイ素等のガラス成分を純水中に溶出させることがない。つまり、本実施例の不純物除去方法では、純水中における不純物を陽イオン交換膜から除去したものに限る

ことができる。この結果、本実施例の不純物除去方法によれば、純水のイオン導電率を不用意に低下させることなく長期に亘って純水のイオン導電率を低い値に維持することができる。また、本実施例の不純物除去方法によれば、水溶液を沸騰させないので水分の蒸発を抑制してその濃度(本実施例では硝酸濃度)を維持することができ、処理品質(不純物の除去程度等)を一定に維持することができる。

【0032】更に、本実施例の不純物除去方法では、第2の加熱処理の工程(工程3)後に洗浄する際に、加熱するよう構成したので、不純物を水溶液に効果的に溶解させて洗浄効果を高めることができる。また、本実施例の不純物除去方法では、陽イオン交換膜を加熱処理するための水溶液として希硝酸水溶液を用いたので、希硝酸の有する高い酸化力により、他の酸の水溶液、例えば希硫酸水溶液を用いる場合に比べて洗浄効果を高めることができる。

【0033】以上本発明の一実施例について説明したが、本発明はこの様な実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0034】例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜の外、ポリスチレンジビニルベンゼンスルホン酸ポリマー膜等の陽イオン交換膜であってもよい。



【0035】

【発明の効果】以上詳述したように請求項1ないし請求項4記載の高分子イオン交換膜の不純物除去方法では、加熱処理に供する水溶液を沸騰させることはないとともに、高分子イオン交換膜をそのガラス転移点温度以上の温度で加熱処理することはない。この結果、本発明の各請求項記載の不純物除去方法によれば、高分子イオン交換膜を塑性変形させることなく膜中の不純物を除去することができ、膜中不純物の除去を通して膜のイオン交換機能の維持を図ることができる。

12

【0036】請求項2記載の高分子イオン交換膜の不純物除去方法で高温によれば、高分子イオン交換膜の加熱処理に際して水溶液を沸騰させないので、水溶液の水分の蒸発を抑制して水溶液濃度を維持することができ、不純物の除去程度を一定に維持することができる。

【0037】請求項4記載の高分子イオン交換膜の不純物除去方法で高温によれば、水溶液の沸点を上昇させてより高い温度での加熱処理を可能とし、高分子イオン交換膜を塑性変形させることなく膜中の不純物をより効果的に除去することができる。

10